



(20004)

優先权主張
(1973年12月12日米国出願 No. 424,015号)特許願
(u) (u) (u) (u) (u) (u)
〔登記号なし〕
昭和49年12月12日

特許庁長官 斎藤英雄殿

1. 発明の名称 ジェネレーティング・ライティング・アーリング

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者

住所(略称) アメリカ合衆国、ニューヨーク州 08638.
氏名 マーサ・トレンツ・ラグラン・ドライヴ 18.

4. 特許出願人

住所(略称) アメリカ合衆国、ニューヨーク、ニューヨーク。
氏名 10007 ブロードウェイ、95
エクセター・エレクトリック
氏名 カムバニー インコローレーテッド
代表者 ルベン・スペンサー
国籍 アメリカ合衆国

5. 代理人

郵便番号 100
東京都千代田区丸の内36203・富士ビル510号室
弁理士 同一部 正夫(外2名)
(4444) 電話 (03) 551-1010

6.添付書類の目録

(1) 明細書 1通 特許方
(2) 願書副本 1通 49.12.12
(3) 図面 1通 方式

明細書

1. 発明の名称

珠水性表面の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 固体基板表面を、Be, In, Cr, Fe, Co, Ni, Te, Cu, Zn, Sn及びその化合物より選択された元素の不溶性加水化合物粒子を含有する安定な水性コロイド懸液により被覆せしめ、ここで前記粒子は、 10 \AA ~ $1,000\text{ \AA}$ の範囲の大きさであり、前記コロイド懸液は、その選択された元素の塩を水性溶媒中に少なくとも溶解し、その水性懸液のpHを、凝集の生じない点に保持することよりなる加水及び後生成反応による方法により形成されたものであり。

次いで、被覆表面の少なくとも一部を、紫外線源により照射せしめ、露出部分を酸性にすることを繰り返すと固体基板表面の少なくとも一部を珠水性化する方法。

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-5103

⑫公開日 昭51(1976) 1.16

⑬特願昭 49-142090

⑭出願日 昭49(1974) 12.12

審査請求 未請求 (全13頁)

府内整理番号 5334 57

7265 46

7265 46

6906 46

⑮日本分類

116 A415

116 A424

103 81

59 G4

⑯Int.Cl?

G03F 7/02

B41C 1/10

G03C 1/72

H05K 3/00

H01L 21/26

(2) 固体基板表面を、Be, In, Cr, Fe, Co, Ni, Te, Cu, Zn, Sn及びその化合物より選択された元素の不溶性加水化合物粒子を含有する安定な水性コロイド懸液により被覆せしめ、ここで前記粒子は、 10 \AA ~ $1,000\text{ \AA}$ の範囲の大きさであり、前記コロイド懸液は、その選択された元素の塩を水性溶媒中に少なくとも溶解し、その水性懸液のpHを凝集の生じない点に保持することよりなる加水及び後生成反応による方法により形成されたものであり。

次いで、被覆表面の少なくとも一部を、紫外線源により照射せしめ、露出部分を酸性にし、

活性化金属核を有する電導性インクを、その非導電性基板の選択的に露出せしめられた表面に施行し、更に、その前記した電導性インクを有する表面が、活性金属核により活性化されると、エレクトロレス金属塗層がそこに生じるエレクトロレス浴の中に

浸漬することを専門とする固体基材表面の少なくとも一部を親水性化する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、親水性表面を形成せしめる方法に関する。特に、紫外線源に表面をさらすことによつてこのように表面をつくる方法に関する。

先行技術については、以下の如きものである。従来上、"親水性" (wettable) 及び "親水性" (hydrophilic) なる用語は、同意語として、互いに、交換可能なものとして用いる。又、これらは、"非親水性" (non-wettable) 及び "疏水性" (hydrophobic) の反対語として用いる。更に、親水状態 (hydrophilicity) は、"実験的の濡れ" (practical wetting) を示す条件の存在を示すものである。

"実験的の濡れ" は、表面が、垂直又は他のいかなる方向にある場合にも、その本質的に、頭微鏡的に滑らかで、粗でない部分の上に、

連続した、薄い、均一な液層 (水又は他の液体基材の層の如き) が保持される表面の能力として定義される。この定義は、接触角、表面エネルギー又は表面張力について必要な応用性を有しなく、又、依存性もないものである。しかし乍ら、実験の漏れが生じた場合、接触角は 0° に、或は 0° に非常に近くなる。従つて、"実験的の濡れ" なる用語は、何が生じるかに端を以て、以上の定義に合致する全てのタイプの濡れを含むものである。

一般的に云つて、表面が濡れるか濡れないかは、大いに、表面 (しばしば、自由表面又は界面を示す) エネルギー又は、(1) 濡れるべき表面 (2) 表面を満らすべき液体 (3) 表面-液体の界面及び (4) 液体-液体及び液体-気体の界面の合力に依存している。

従つて、比較的高い表面エネルギー又は、吸着力を有する水は、ポリテトラフルオロエチレン (テフロン Teflon-デュポンの商標) 表面或はポリエチレン表面を満らすことはでき、

2.2

なく、これは、この双方が、非常に低い表面エネルギー又は縦界面の表面張力を有しているからである。しかし乍ら、水は、むしろ高い表面エネルギー又は縦界面表面張力を有するきれいな無色ガラスを通常おらず。表面エネルギー及び吸着力は、多くの場合、非常に確実が取扱である。しかししば單に定性的に説明されているにすぎない。

表面及び液体の相対的な表面エネルギー即ち縦界面の表面張力は、漏れを生じさせるに好都合である。このことは、他の事から、接触角と称される特性、及び、"ひろがり" (spreading) の存在によつて昔から示されてきた。液体角とは、液体の中を通り、(1) 突端の有する平らな表面と、(2) 突端の包蔵面が表面を切る点における液体の包蔵面の接觸角との間の角度を示したものである。しかし乍ら、非濡れの条件が存在することとなる接觸角の上端については、説明がある。この説明は、前に定義した "実験的の濡れ" なる用語を用い

尤理由の一つである。

液体によつて表面が濡れていないことの印は、表面を液体につけ、取り出すとき、液体滴下流があることで (液体は表面を離らしていない) 示される。特に、着の落下するときに "膨張" (bead up) が生じ、球面又は球面に近い形となつた場合液体は表面を離らしていないのである。一方において、表面の液滴が表面にひろがつている場合、液体は表面を離らしているのである。ひろがりが生じると、 $\theta = 0^\circ$ (表面-液体の界面において) であることが通常觀察された。明らかに定性的なものがあるが、それはひろがりが見られるが、接觸角が 0° 以上である場合は、この実験に漏れがある。"実験的の濡れ" なる用語を上記のようく定義し、用いることによつて、 0° と 180° との 2 つの極端の間に接觸角がある状態。或は、テフロン (商標) 上の水と、きれいなガラス上の水のような状態の間に位置する場合の接觸角状態を顕別する必要をな

くするものである。

更に、これはひろがりが生じ、 0° 以上の接触角が生じたことによつてもたらされる困難な点をさけるものである。その代り、液が保持される場合については、上記の定義によつて、接触角、表面エネルギー及び他のことを考慮することなく、実際の構造が存在することを示している。逆に、液体が、上記の定義に従つて保持されていない場合は、非潤滑が生じていることを示す。

ガラス、ガラス化成はエナメル化成品などの如き親水性材料を、親水性、即ち、水をはじくようにすることとは多くの場合について要求される。例えば、石版印刷マスターを作成する通常の方法は、選択部分を、親水性或は親水性のいずれかにし（表面の性質に依存して）、それによつて、油ベースのインク（非水性）或は水ベースのインクのいずれかをパターンの表面に保持せしめることによつて行なわれる。このような技術は、また、電導性インク

を施すとき、或いはインク被膜をパターンのエレクトロレス金属被膜に施し、エレクトロレス及び／或いは電気メタル金屬の被膜物をその上に究極的に被覆せしめる場合に用いられる。亦、製造中に於いて、ガラス表面を層分から防護し、及び消耗による引張り強度の減少を防ぐために、ガラス被膜を油、ワックスなどで処理することは通例である。層分の密を示す他のものは、電気熱線の目的を有するガラス体に見られ、それを自然後にさらした場合に、濡れた状態でその高い電気表面抵抗を失うことに見られる。これは、特に、ガラス被膜が、単位面積当たりに非常に大きな表面を有する場合に実現である。高い電気表面抵抗を保持するような材料は、非常に珍らしい。部分が害となる他の多くの例が存在し、それは又周知であり、更に以下の説明を要する。

本発明の第一般的目的は、(i)通常は水をはじかない、即ち、濡れるべとのできるベース

材を、水をはじけるように即ち、濡れないようにしてること及び(2)表面（もと親水性或は親水性のいずれでも）を選択的に親水性にし、親水性パターンを得ることである。

本発明の概略は次の通りである。本発明は、親水性表面の形成方法に関する。特に、紫外線源に表面をさらすことによつてそのような表面をつくる方法に関する。この方法は、表面を Be 、 In 、 Or 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Tl 、 Cu 、 Zn 、 Sn 及びそれらの混合物から選択された元素の不活性の加水酸化物粒子を含み、該御された加水反応及び核形成反応によつて作られた適当な水性コロイド潤滑液によつて被覆することによる。（ここでその粒子は 10^8 ~ $10,000 \text{ \AA}$ の範囲の大きさを有し、加水反応は、少なくとも(1)測定元素の塩を水性液体に溶解すること及び(2)水性液体の pH を酸性がおこらない点に維持することを含んでいる）。このように被覆された表面は、未だ親水性ではない場合は、親水性にされる。被覆表面は、

紫外線源にさらされて、さらされた表面を親水性にされる。

本発明の詳細は以下の通りである。本発明は、第一般的には、有機高分子基板（版水性）の表面に、親水性表面パターンを形成することに關連して説明される。しかし乍ら、このような説明は、例示として説明上の目的でなされるのみであり、解説のためになされかるものではない。本発明の考えは、もとが親水性或は親水性、無機性は有機、伝導性或は非伝導性のいずれにしても、全ての表面について親水性にすることについて同じように適用できるものであり、これは、パターンについて選択的に、或は、決定基板の全表面についてなされうるものである。

第1図についていりと、適当な基板(70)を選定する。適当な基板は、その究極的な用途に依存しており、電導性或は非電導性の、親水性或は親水性のいずれかの材料にすることができる。非電導性の適当な親水性材料は、

ポリテトラフルオロエチレン(テフロン-商標), ポリエステル(マイラー-商標), ポリイミド(カブトン,(kapton)-商標), エポキシなどの如きは既高分子である。代表的な親水性材料は、ガラス, ガラス化成はエナメル化した製品, 瓶器, アスペスト, 石英, 青銅, 製造セメント管材, 金屬, 水銀基を含むセルローズ類(有機物)などである。

基板(7.0)の表面(7.1)を通常の既知の手段によつて適当な濡れ溶液で処理或はさらす。例えば、浸漬すること、スプレイすること、プラッシングなどを、充分な時間例えば25分で1~300秒間行い、それにより、溶液を全表面に接触せしめ、被覆せしめ、選定された元素の加水酸化物を含む濡れ層または被膜(7.2)(例示のためにのみ大きく示してある)を形成せしめることによつて、これを行ひ。典型的には、濡れ角(7.2)は0.1~5μm/cm²の範囲の被着物である。亦、層(7.2)は、非常に粘着性があり、標準的せ

ロフアン-粘着テープのはぎとりテストでははがれない。(0.54~0.72kg/cm(3~4lbs/in)の引張り強度)

適当な濡れ溶液は、ケニーの米国特許第3,652,005号(1970.2月2日出願)に示される水性コロイド溶液を含む。これは、疏水性表面或は疎水性をつくることができるものである。このような溶液は、コロイド溶液のコロイド粒子が(1)1.0μ~10,000μの平均の大きさを有し(2)1以上の選定元素の不溶性加水酸化物よりなり。水性液体中に別個しながら加水及び板形成反応を行うことによつて作られた安定なコロイド溶液として明記される。選定された特定のそれは溶液は、また紫外線を施用し、そして、それから出せしめると表面疏水性となる能力を有する。米国特許第3,652,005号に開示された適当な濡れ溶液は、コロイド粒子を有し、Be, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In, TiF及びSnよりなる群から選択された1以上の元

素の不溶性加水酸化物を有しているものである。

本発明の目的のために選定される“加水酸化物”(hydrous oxide)なる用語は、不溶性化合物、不溶性水酸化物、不溶性酸化物-水酸化物、或は、酸化物と水酸化物の不溶性混合物である。

更に、“加水酸化物”なる用語は、本明細書においては、以下のタイプの化合物及び/または水酸化物の1以上の順列及び組合せの全てを含んでいと考へる。

- (1) 真の加水酸化物-化学量論的以外の不定のH₂O量を有している酸化物。即ち、選定元素+加水H₂Oの塩である。
- (2) 真の水酸化物-実在のOH-基を含む塩の化合物。即ち、選定元素+水酸化物を形成するだけの化学量論的H₂Oの塩である。
- (3) 加水水酸化物-真の水酸化物が不定の量の加水H₂Oをも含んだもの。即ち、選定元素+水酸化物形成に必極な化学量論的H₂O

+加水H₂Oの塩である。

- (4) 加水水和物-選定元素+水酸化物形成に必極な化学量論的H₂Oをいくらか+加水H₂Oの塩である。

“加水酸化物”なる用語については、インオーガニックコロイド ケミストリー(Inorganic Colloid Chemistry) (H. B. Weiser著), 第2巻“加水酸化物と水酸化物”(The Hydrous Oxides and Hydroxides), 第1章, (John Wiley and Sons, Inc, New York 1955出版); インオーガニック ケミストリー(Inorganic Chemistry), An Advanced Text book (T. Moeller 著), (John Wiley and Sons, Inc, New York, 1952出版)及びアドバンスド インオーガニック ケミストリー(Advanced Inorganic Chemistry) 5版(F. A. Cotton と G. Wilkinson著) (Interscience Publishers, 1972出版)にさらに詳細に説明されている。

“加水H₂O”(hydrous H₂O)なる用語は

化学量論的な形以外で化合物にとりこまれる水に溶離するものとして理推されるべきである。特に、このような水は、化学的な形でとりこまれなく、むしろ、表面吸着、単位結晶の一部として閉じこめられ、あるいは、保持されているものである。

加水反応は、選定元素の塩を水性液体に溶解せしめ、そしてその水性液体のpHを、液滴が生じない点に保持せしめることを含む。

特に、米国特許第3,657,005号に開示された次の溶液は、本発明の目的に適するコロイド溶液である。

- (1) 例Ⅰ-Aの無色(淡、乳白色)のコロイド溶液は、(a)塩化ベリリゲム($BeCl_3$)を100mMの脱イオン化水に溶離せしめ、(b)当初3.0だつたpHを、稀 NH_4OH (1/20の H_2O 希釈液)の添加により、5.6~5.8の値に上げることによつて得られる。
- (2) 例Ⅱの溶液は、(a)グリーン塩化クロム($CrCl_3 \cdot 6H_2O$)、より好適には、

[$Cr(H_2O)_6Cl_3 \cdot 2H_2O$]或は[($Cr(H_2O)_5Cl$) $Cl \cdot H_2O$]を、100mMの脱イオン化水に溶解せしめ、(b)当初の溶液のpHを、一価アルカリにより約5に上げることによつて得られる。

- (3) 例Ⅰ-Aの黄かつ色の油性溶液は、塩化第二鉄[$FeCl_3 \cdot 6H_2O$]を100mMの脱イオン化水に溶解せしめ、溶液を更に、溶液を更に約5.0~8.0℃に加熱し、搅拌し、pH 1.7~1.9で油性溶液を得ることによつて得られる。

- (4) 例Ⅰ-Bの油性溶液は、(a)塩化第二鉄($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)を100mMの脱イオン化水に0.5~5重量モル溶解せしめ、(b)得られた溶液の最終pHを、 HCl (塩化第二鉄が高い濃度のとき)或は $NaOH$ (塩化第二鉄が高い濃度のとき)のいずれかにより約1.5~2.0に調節せしめ、そして(c)溶液を20分間で70℃に加熱することによつて得られる。

8.4に高めると、ニッケルの加水酸化物粒子を有する青色のコロイド溶液が得られる。

- (5) 例XXI-Aの溶液は、(a)100mMの脱イオン化水に溶解せしめ、当初のpHを、 $NaOH(1N)$ 添加により約3.9に高めると、タリウムの加水酸化物粒子を含む褐色のコロイド溶液が得られる。

- (6) 例XXI-Bの溶液は、(a)100mMの脱イオン化水に溶解せしめ、当初のpHを、 $NH_4OH(1N)$ 添加により7.4~7.8に高めると、銅の加水酸化物を含むコロイド溶液が得られる。

- (7) 例XXIIの溶液は、(a)100mMの脱イオン化水に溶解せしめ、当初のpHを、4.5~4.7に高めると、亜鉛の加水酸化物粒子を含む白色コロイド溶液が得られる。

- (8) 例XXIIIの溶液は、(a)100mMの脱イオン化水に溶解せしめ、(b)当初のpHを、 $NaOH(1N)$ 添加により約9~

1.4に当めると、すゞの加水硬化物粒子を含むコロイド溶液が得られる。

再び、第1図について述べると、コロイド懸れ溶液層(72)を有する表面(71)は、もとが親水性あるいは親水性のいずれであつても、親水性である。層(72)をもつ表面(71)を、例えに空気乾燥で乾燥し、放射線(77)、例えば、18000Å～35000Åの波長の波長をもつ紫外線に、試出表面が親水性となるに充分な時間露出せしめる。このような操作は、専門家によつて、本説明に従つて、特有な紫外線について、実験的に容易に確定される。しかし乍ら、紫外線層(77)によつて被覆された表面(71)に施されるエネルギーの量は、臨界的に見い出されるものではなく、代表的なエネルギーの試出量は、10～100ミリジュール/cm²(18000Å～35000Åの波長範囲について)の範囲にすることができる。

放射線源(77)に露出せしめると、被覆

表面(71)は、ぬ水性にされる。この操作についての説明はない。どのような光反応が生じたか、或は、このような光反応によつて、どのようなものが作られたについては知られていない。しかし乍ら、光反応によつて、加水硬化物被覆物は、水を失い親水性より親水性の疎水性に変えられたと假定することはできる。

第2図について述べると、例えば、石版印刷マスターのためのように強水性パターンが似ましい模様、或するマスク(73)を、適当な基板(70)例えば紙張紙、プラスチックなどのシートの表面(71)を被覆していいる被覆された懸れ加水硬化物層(72)の上に設置する。マスク(73)は、ネガティブマスクであり、即ちその所望の放射線がその中を、通過せしめることができる領域(74)を有し、そのネガティブマスク(73)では、層(72)は、完全的に露出せしめられるようになつていている。模様(74)は、所

1.5のインク・パターン、即ち、印刷イングが付与するに似ましい表面領域パターンに相当している。ネガティブマスク(73)は、所望の放射線に対して不透明の領域(76)を有し、そして、その放射線に対して、ネガティブマスク(73)であり、層(72)が露出せしめられるようになつているのである。或いは、別々のマスキング膜を、或知の標準的材料と技法を用いて層(72)に被覆することができる。

1.6射線源(77)例えば紫外線源を、マスク(73)の上に設置し、それに当てる。複数の放射線、例えば、18000Å～35000Åの波長の波長をもつ放射線を、マスク(73)の領域(74)に通過せしめ、或は、遮蔽せしめ、層(72)の領域(71-a)を露出せしめる。このようにして露出せしめられた層(72)の領域(71-a)は、ネガティブマスク(73)の領域の下にあり、それに相当しているものであり、疎水性にされる。残

りの領域(71-b)は、層(72)に被覆され、ネガティブマスク(73)の領域(74)に相当しており、これは、露出せしめられなく、変化されることなく、親水性のまゝである。

第3図について述べると、放射線に露出せしめられた基板(70)を、ホスプレイで印刷。さらされ、或いは通常の手版、例えば、浸出、スプレイング、ブラッキングなどによつてすすぎ洗いされる。水を基板或はマスター(70)に施した場合の水性領域(71-b)のみが水を受けて泡れるが、疎水性領域(71-a)は受けない。標準的な非水性液はオレフイン系の印刷インクを次に基板或はマスター(70)に施すと、露出領域(71-b)のみに付着し、次の印刷のためのインク・パターンが形成せしめられる。

本説明の目的においては、標準的な非水性液はオレフイン系印刷インクは、専科、油或は樹脂、プラスチックと称される材料を有す。

塗料例えば酸化鐵、硝酸銀、黃金葉の有機成分例えば黃金葉樹脂など(2)結合剤例えば合成樹脂、エボノール類、植物油(ラベンダー油)アルデヒド類、植物性油、例えば、リンシード油、綿種油、桐油(china)、大豆油、ひまし油、など(3)有機溶剂、アルコール、アセトン、エチルアセテート、ブチルアセテート、セロソルブアセテート、カルビノールアセテート、アミルアセテート、テレピン油、ブチルセロソルブなどのようなもの、よりなつてゐる。

再び、第3図について述べると、水をさきに次いで、電導性インクを被覆表面(71)に施して、インクパターン(電導性)(78)を形成せしめる。電導性インクパターン(78)を次いで、通常の電気メツキ処理にかけ、それによつて電気メツキされた金属被覆物(79)例えば銅が、第4図の示す如くに得られる。

水ベースのインクは、石版印刷マスターの目的のために用いられるとこ留意すべき

する混合物であり、それは印刷に用いられ、そして、乾燥されうるものである。このようないんクは、親水性表面よりむしろ疏水性成るは親油性表面を容易に離らす。我々の形の印刷インクが周知であるので、ここでは詳しくは述べないことに留意されたい。この点に関して参考書は、インダストリアル・プリント・イング・インクス(Industrial Printing Inks)(Louis M. Larsen著、Reinhold Publishing Corporation, 1962出版)である。

印刷インクパターンを表面に施すための上記の処理法は、絶縁基板(70)上に電導パターンを得るためにも用いられうることに留意されたい。標準的印刷インクの代りに、電導性インク或いはペイントを用いる。電導性インク或はペイントは、プリント回路技術に周知であり、一般的に云えば、典型的には、(1)電導性成分、例えば、グラファイト、粉末金屬、例えばAg、Pt、Pd、Au、Cu、黃金

である。第2図についてのべると、加水酸化物層(72)上に選択、設置された適当なマスク(73)はポジティブマスクである。ポジティブマスクは、所望の放射線を通過せしめない領域(74)と、その所望の放射線に対して不透明な領域(76)を有し、どの放射線に対して、ポジティブマスクであり、層(72)が露出せしめられるようになつてゐるのである。放射線源(77)をマスク(73)の上に設置し、それに向ける。被覆の放射線、例えば、紫外線を、領域(76)に通過せしめ、ポジティブマスク(73)の領域(76)の下にあり、それに対応している基板の領域(71(b))を露出せしめる。このようにして露出せしめられた領域(71(b))は、親水性にされるのである。

第3図についてのべると、次いで、基板(70)を水ベースインク例えに TiO_2 及び ZnO を含む如き顔料の稀釈ポリビニルアルコール等液により処理する。水ベースのイ

ンクを施すとき、基板或はマスター(70)は、インクを、基出領域(71(a))〔親水性のまゝであつた〕でのみ受けとり、印刷用のインクパターン(78)を形成する。又、水ベースのインクが親水性であり金属バーチンは第4図に示した如く得られることに留意すべきである。

この点において、電導性(水性又は非水性)パターン(78)(第3図)は、活性化金属例えばPd、Pt、Ag、Auの粒子を含み、印刷された表面(71)を、通常のエレクトロレスメツキ浴につけて活性化金属によつて活性化せしめ、エレクトロレス金が被覆物(79)(第4図)を得る。これを逆に、さらに、所望の厚さまでに電気メツキすることができる。

ここで、我々の代表的エレクトロレス及び電気メツキ浴液、メツキ条件及び処理法が、当業者に周知であり、ここでは詳しく述べてある。この点につ

いての参考は、メタリック コーティング オブ プラスチック (Metallic Coating of Plastics) (William Goldie著, Electrochemical Publications, 1968出版) にある。

本発明の代替的具体例について述べると、電導性バターンが望ましい場合、例えば、プリント回路製造のような場合、第2図について再び説明する。層(72)を有する塗り加水分解化物の上にポジティブ マスク(73)を設置する。このマスクは、所望の放射線に対して不透明な領域と、所望の放射線を透過せしめることのできる領域を有している。或いは、別々のマスキング領域を層(72)に、周知の通常の材料と技法を用いて施すことができる。

放射線源(77)例えば紫外線源を、マスク(73)の上におき、それに向ける。複数の放射線をマスク(73)の領域(76)を通過あるいは透過せしめ表面(71)の被覆

領域(71(b))を露出せしめると、このような領域を親水性にする。ポジティブ マスク(73)の領域(74)に相当している表面(71)の非露出被覆領域(71(a))は、親水性が残っている。

次に、選択的に露出せられた被覆表面(71)は感光化される。感光化は、被覆表面(71)に、容易に酸化される感光種、例えば Sn^{4+} , Ti^{4+} , Pb^{4+} イオンを附着せしめることによる。典型的には、選択的に露出せられた表面を、標準的な、即ち、通常の水性感光化溶液、例えば、水性感光化第一ズスを有する溶液中に浸漬する。亦、通常の水性感光化溶液は、非溶れであり、即ち、親水性表面は、親水性にされない、そして、親水性表面を離らすことはないのである。これは、当業者に周知であり、ここで詳しく説明することはないことを理解されようが、参考としては、メタリック コーティング オブ プラスチック (Metallic Coating of Plastics) (William Goldie

著, Electrochemical Publications 出版 1968) を挙げる。

水性感光化溶液、例えば、水性塗化第一ズスが、被覆表面(71)と接触せしめられていている場合、親水性領域(71(a))は、水性感光化溶液を保持しているが、非水性領域(71(b))は、保持していない。これによつて、ポジティブ マスク(73)の領域(74)に相当する感光剤バターンとなるものである。

被覆表面(71)を感光化して、感光化パターンを形成した後、感光化表面(71)をすすぎ洗いし、活性化せしめる。感光化表面(71)を、清いな液体、例えば、水で完全にすすぎ、感光化の後は、過剰感光剤を除去することが重要であると留意すべきである。これをやらない場合、領域(71(a))の過剰感光剤は、領域(71(b))上の非粘着形にある、感光化表面が露出せしめられべき活性種を消耗し、そして、被覆により作成される金属性バターンを悪くする結果となりうる。活

性化は触媒金属例えば Pd を領域(7-4(a))の上に、領域(71(b))が、エレクトロレス メツキ浴に入れられたときに、メツキ反応をよく活性化するに充分な量を与えることによつて行っている。活性化表面(71)は、活性化金属イオン例えば貴金属イオンを含む活性化溶液に露出せしめられる。活性化溶液例えば Sn^{4+} はそこで容易に酸化され、貴金属イオン例えば Pd^{4+} は金属例え Pd に還元され、そして、表面(71)及び領域(71(a))に附着せしめられる。非活性化金属例えば Pd は、局地的に更にメツキするための触媒として働く。また日々の活性化金属イオン及び、その解液及び、活性化の条件及び処理法は、当業者に周知であり、詳しくここで述べないでおくことを理解すべきである。このような、活性化液及び処理法は、前記のメタリック コーティング オブ プラスチックに一部のべられていている。

活性化工程の後、活性化表面(71)を、

例 1

比較するために、商業的に得られるきれいな親水性ガラス スライド、疏水性ポリエチレン テレフタレート薄膜、疏水性ポリイミド薄膜及び親水性ポリテトラフルオロエチレン薄膜を水浴IC、約1秒～約5分の時間25℃でつけた。スライド及び薄膜を次に水浴から取出した。

ガラス スライドの表面は水に濡れた。即ち、表面上に水滴形成ではなく、水の落下状形成はなく、逆に、薄い均一の水の層が、表面に形成された。疏水性薄膜は3つ全てが、水滴形成、落下水流形成を示した(薄い均一な水被膜層は見られなかつた)。

例 2

コロイド濡れ溶液を次の方法によつて作つた。1.5重筋の塩化ベリリウム [BeCl_2] を100mlの脱イオン化水に溶解した。得られた溶液のpHを、3.0から、稀 NH_4OH (1/20の H_2O 標記度) 添加によつて5.6～5.8に高

3

例 3

例2の処理を、Inの加水酸化物のコロイド粒子を含む濡れ溶液を用いて、行つた。この溶液は、次の方法で作つた。1重筋の三堆化インジウムを100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、得られた溶液のpHを0.5～1.0 NaOH ICより約3IC高めた。

親水性パターンが、ガラス スライド及び3つの薄膜の上に夫々得られた。

例 4

例3の処理を、Crの加水酸化物のコロイド粒子を含む濡れ溶液を用いて行つた。この溶液は、次の方法により作つた。1.5重筋の塩化クロム ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、得られた溶液の当初のpHを1N NaOH ICより約5.0～5.2IC高めた。

親水性パターンが、4つの試料(ガラス スライド及び3つの高分子薄膜)の夫々の上に得られた。

例 V

例 II の処置を、Co の加水酸化物のコロイド粒子を有する漏れ溶液を用いて行つた。この溶液は次の方法により作つた。1 重量% の塩化コバルト ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) を、100 ml の脱イオン化水に溶解せしめ、その当初 pH を、 NH_4OH (1N) の添加により 7.9 に高めた。

疏水性パターンが、4 つの試料 (ガラススライド及び 3 つの高分子薄膜) 夾みの上に得られた。

例 VI

例 II の処置を、Ni の加水酸化物のコロイド粒子を有する漏れ溶液を用いて行つた。この溶液は、次の方法により作つた。1.5 重量% の酢酸ニッケルを 100 ml の脱イオン化水に溶解せしめ、その当初の pH を、 NH_4OH (1N) の添加により 8.2 ～ 8.4 に高めた。

疏水性パターンが、4 つの試料 (ガラススライド及び 3 つの高分子薄膜) 夾みの上に得られた。

例 VII

子を含む漏れ溶液を用いて行つた。この溶液は、次の方法により作つた。1 重量% の塩化ナトリウム ($\text{NaCl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) を、100 ml の 0.5 モルの HCl を含む水溶液に溶解せしめた。得られた溶液の pH を、 NaOH (1N) の添加により 0.9 ～ 1.4 に高めた。

疏水性パターンが 4 つの試料 (ガラススライド及び 3 つの高分子薄膜) 夾みの上に得られた。

例 VIII

例 II の処置を、Fe の加水酸化物コロイド粒子を含む漏れ溶液を用いて行つた。この溶液は次の方法により作つた。1 重量% の塩化第二鉄 ($\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) を、100 ml の脱イオン化水に溶解せしめ、漏れ溶液を、漏斗に通じて、約 50 ～ 80 ml に加熱し、操作することにより、pH 1.7 ～ 1.9 の漏れ溶液を得た。低圧水銀放電ランプの強度は、0.5 ワット/cm²、1 秒間にあつた。

疏水性パターンが、4 つの試料 (ガラス

例 VIII

例 II の処置を、Ti の加水酸化物のコロイド粒子を含む漏れ溶液を用いて行つた。この溶液は、次の方法により作つた。1 重量% の TiCl_3 を 100 ml の脱イオン化水に溶解せしめ、当初の pH を、 NaOH (1N) の添加により 3.7 に高めた。

疏水性パターンが、4 つの試料 (ガラス及び 3 つの高分子薄膜) 夾みの上に得られた。

例 IX

例 II の処置を、Zn の加水酸化物コロイド粒子を含む漏れ溶液を用いて行つた。この溶液は、次の方法により作つた。1 重量% の塩化亜鉛 (ZnCl_2) を 100 ml の脱イオン化水に溶解せしめ、当初の pH を 4.5 ～ 4.7 に高めた。

疏水性パターンが、4 つの試料 (ガラススライド及び 3 つの高分子薄膜) 夾みの上に得られた。

例 X

例 II の処置を、Sn の加水酸化物コロイド粒

例 XI

例 II の処置を、次の方法により作つた。Fe の加水酸化物コロイド粒子を含む溶液を用いて行つた。1.5 重量% の塩化第二鉄 ($\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) を 100 ml の脱イオン化水に溶解せしめた。得られた溶液の最終的 pH を、 HCl により約 1.5 ～ 2.0 に調節し、溶液を 20 分間で 70°C に加熱した。

疏水性パターンが 4 つの試料 (ガラススライド及び 3 つの高分子薄膜) 夾みの上に得られた。

例 XII

例 X の処置を、Cu の加水酸化物コロイド粒子を含む漏れ溶液を用いて行つた。この溶液は、次の方法により作つた。1 重量% の塩化第二鉄 (CuCl_2) を 100 ml の脱イオン化水に溶解せしめ、得られた溶液の当初の pH を、 NH_4OH (1N) の添加により 7.4 ～ 7.8 に高

め。

珠水性パターンが、4つの試料（ガラスと3つの高分子基板）夫々の上に得られた。

例 XIII

市販のガラススライドを、Inの加水酸化物コロイド粒子を含む液れ基板で被覆した。このコロイド液れ基板は次の方法で作つた。
 1. 青色の三塩化インジウムを100mgの脱イオン化水に溶解せしめ、得られた溶液のpHをNaOHで約3.5に高めた。ガラススライドを得られた液れ基板に2.5mlで10秒間浸けた。
 2. 被覆されたスライドを1分間水ですすぎ洗し、空気乾燥し、次いで石英マスクを通して、例1の如く紫外線源に選択的に露出せしめた。選択的液スライドを水ミストにより散布すると、スライドの放射線非露出領域のみに水が付着した。商業的に得られるアルキッドベースの印刷インキをスライドにロールすると、スライドの紫外線非露出領域のみにそれが残り、そこにインキパターンを形成した。

成した。

例 XIV

例 XIII の結果を、炭素粒子を分散させた商業的紙に用いた印刷インキを用いて行つた。得られた電導インキパターンを、通常の電気メトリック処理にかけると、約1ミル（ 2.5×10^{-3} cm）の厚さの鋼パターンが得られた。

例 XV

例 XIV の結果を炭素粒子を分散させた印刷インキを用いて行つた。得られた電導インキパターンを商業的に得られるエレクトロレス鋼メソキ浴にさらすと、4μインチ（0.1 μm）のエレクトロレス鋼パターンが得られた。

例 XVI

例 XVI の結果を、放射線露出の後、1～2重量%のポリビニルアルコール溶液を有する水ベースインキをスライド上にロールさせて行つた。水ベースインキパターンが、スライドの紫外線非露出領域についてのみ得られた。

3

本発明の実施態様は次の如きものである。

(1) 装置を、Ba, In, Cr, Fe, Co, Ni, Ti, Si, Zn, Sn及びそれらの化合物より選択された元素の不溶性加水酸化物粒子を有する安定な水性コロイド液れ基板により被覆し、その粒子は、10 Å～10,000 Åの範囲の大きさであり、そのコロイド液れ基板は、既知の方法で、少なくとも、選択された元素の塩を水性基板に溶解せしめ、その水性基板のpHを、凝集が生じない点に保持せしめることを含む加水反応及び核形成反応によつて作ること、及びその核形成された表面の少なくとも一部を、紫外線源に露出せしめ、露出部分を珠水性にすることを特徴とする固体基板の表面の少なくとも一部を除水性にする方法。

(2) 次(1)項の方法において、前記コロイド液れ基板は前記の露出せしめる前に被覆基板を親水性にし、そして、被覆基板を前記の紫外線源に選択的に露出せしめることによ

り珠水性と親水性の領域を所望に構成したものをを作ることを特徴とする方法。

(3) 第(2)項による方法において、前記基板は非電導性であり、導電性インキを、選択的に露出せしめられた基板に施し、その非電導性基板の上に導電性パターンを形成する方法。

(4) 第(3)項による方法において、活性化金属を有する導電性インキを用い、更に、耐熱電導インキを有する表面を活性化化合物によって被覆されるエレクトロレス浴に浸漬し、それによつて、その上にエレクトロレス金属を附着せしめる前記方法。

(5) 前記第(1)(2)(3)或は(4)項による方法によつて得られた珠水性を示す表面部分を少なくとも有する物品。

4. 装置の簡単な説明

第1図は、適当なコロイド状液れ基板により

〔主要な符号の説明〕

(71) 基板表面 (71a) 試出端部
 (72) 溶れ層 (73) マスク
 (74) 透過領域 (76) 不透明領域
 (77) 放射線源
 (78) 電導インク パターン
 (79) 金属被覆物

被覆された表面を有する代表的基板の一部の部分的に等縮尺の図である。

第2図は、隣接しておかれた適当なマスクを有する第1図の基板の被覆された部分を示す部分的に等縮尺の図である。

第3図は、インク パターンを被覆された後の第2図の基板の一部を示す部分的に等縮尺の図である。

第4図は、金属パターンが被覆された後の第3図の基板の一部を示す部分的に等縮尺の図である。

第5図は、典型的なエレクトロレス塗め付けされた後の第2図の基板の一部を示す部分的に等縮尺の図である。

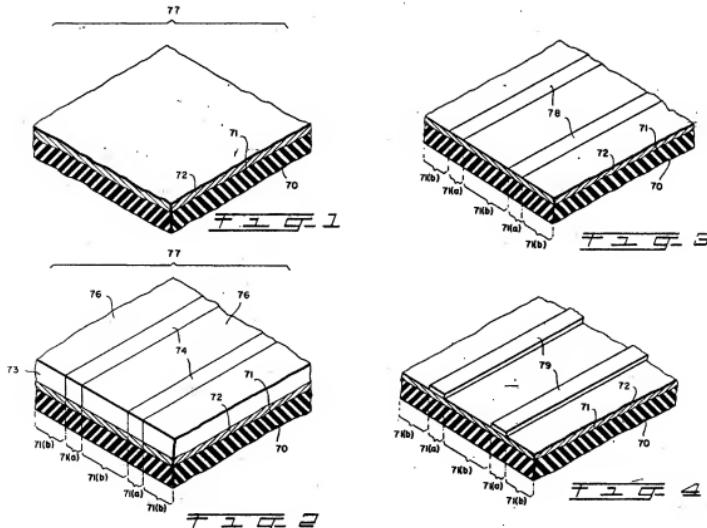
出願人： ウエスター エレクトリック

カムバニー インコーポレーテッド

代理人： 国 部 正 夫

安 井 雅 一

栗 林 貢



(4) 委任状および翻訳文 各1通
(5) 優先権主張証明書および翻訳文 各1通

7. 前記以外の代理人の住所・氏名

〒100
東京都千代田区丸の内3-2-5富士ビル510号室
電話(215)1561~1565

(6655)弁理士 安井幸一

同上

(6459)弁理士 萩林

